

## LAMINATE

**Patent number:** JP7178878  
**Publication date:** 1995-07-18  
**Inventor:** NISHIOKA YOSHIYUKI; ABE KEIZO; OZU TAKAHIRO; HATA KAZUYUKI; HAYAMA KAZUHIDE  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
**- international:** B32B27/08; B32B27/28; B32B27/30; B32B27/08; B32B27/28; B32B27/30; (IPC1-7): B32B27/28; B32B27/08; B32B27/30  
**- european:**  
**Application number:** JP19930327963 19931224  
**Priority number(s):** JP19930327963 19931224

**Report a data error here**

### Abstract of JP7178878

**PURPOSE:** To enhance weatherability and to strongly bond an impact-resistant polystyrene layer and an acrylic resin layer by forming an adhesive layer from a copolymer of a styrenic unsaturated monomer and acrylic lower alkyl ester. **CONSTITUTION:** A laminate is obtained by bonding an impact-resistant polystyrene layer and a thermoplastic acrylic resin layer through an adhesive layer. Herein, the adhesive layer is composed of a copolymer of 10-90wt.% of a styrenic unsaturated monomer and 90-10wt.% of acrylic or methacrylic lower alkyl ester (the number of carbon atoms of an alkyl group is 1-8). A three-layered laminate can be also formed by further adding a fluoroplastic layer to the above mentioned laminate and the adhesive layer at this time is same to the above mentioned adhesive layer. Weatherability is enhanced by the acrylic resin or fluoroplastic on the surface of the laminate and adhesive strength is enhanced by forming the adhesive layer of the above mentioned compsn.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-178878

(43)公開日 平成7年(1995)7月18日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/28	1 0 1	8413-4F		
27/08		8413-4F		
27/30	B	8115-4F		
	A	8115-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-327963	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成5年(1993)12月24日	(72)発明者	西岡 美幸 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	阿部 桂三 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	小津 孝弘 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 山本 隆也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層体

(57)【要約】

【構成】 耐衝撃性ポリスチレン層 (A) と熱可塑性アクリル系樹脂層 (C) とを接着剤層 (B) を介して接着した積層体において、前記接着剤層 (B) がスチレン系不飽和単量体 10～90重量%とアクリル酸低級アルキルエステルまたはメタクリル酸低級アルキルエステル (アルキル基の炭素数は1～8) 90～10重量%との共重合体である積層体。

【効果】 耐候性が良好で、耐衝撃性ポリスチレン層とアクリル系樹脂層の接着が強固な積層体である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐衝撃性ポリスチレン層 (A) と熱可塑性アクリル系樹脂層 (C) とを接着剤層 (B) を介して接着した積層体において、前記接着剤層 (B) がスチレン系不飽和単量体 10～90 重量% とアクリル酸低級アルキルエステルまたはメタクリル酸低級アルキルエステル (アルキル基の炭素数は 1～8) 90～10 重量% との共重合体である積層体。

【請求項2】 耐衝撃性ポリスチレン層 (A) と、熱可塑性アクリル系樹脂層 (C) とフッ素系樹脂層 (D) との積層体を、スチレン系不飽和単量体 10～90 重量% とアクリル酸低級アルキルエステルまたはメタクリル酸低級アルキルエステル (アルキル基の炭素数は 1～8) 90～10 重量% との共重合体の接着層 (B) を介して接着した (D) / (C) / (B) / (A) 構造の積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐衝撃性ポリスチレン層とアクリル系樹脂層とを接着剤層を介して接着した積層体に関するものである。このものは、浴室や台所の内装材として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】 耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) は、押出成形及び圧空・真空成形等の成形加工性に優れ、又、これより得られる成形品は表面外観も優れることから卵トレイ、ボトル等の幅広い用途で利用されている。しかしながら、HIPS はその欠点として耐候性が劣り、紫外線による劣化が大きいこと、表面が汚れ易く、ゴム成分を含有しているので薬品に冒され易いなどの欠点があり、その使用用途が屋内に制約されている。

【0003】 一方、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂は耐候性、耐薬品性、耐溶剤性に優れているため、この特性を生かす農作物栽培用ハウス、パイプ、建材の塗料等の用途に利用されている (特開平2-112936号)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、耐候性、耐汚染性に優れた熱可塑性アクリル系樹脂層とHIPS層を有する積層体を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決する具体的手段】 本発明の第1は、耐衝撃性ポリスチレン層 (A) と熱可塑性アクリル系樹脂層 (C) とを接着剤層 (B) を介して接着した積層体において、前記接着剤層 (B) がスチレン系不飽和単量体 10～90 重量% とアクリル酸低級アルキルエステルまたはメタクリル酸低級アルキルエステル (アルキル基の炭素数は 1～8) 90～10 重量% との共重合体である積層体を提供するものである。

【0006】 本発明の第2は、耐衝撃性ポリスチレン層 (A) と、熱可塑性アクリル系樹脂層 (C) とフッ素系樹脂層 (D) との積層体を、スチレン系不飽和単量体 1

2

0～90 重量% とアクリル酸低級アルキルエステルまたはメタクリル酸低級アルキルエステル (アルキル基の炭素数は 1～8) 90～10 重量% との共重合体の接着層 (B) を介して接着した (D) / (C) / (B) / (A) 構造の積層体を提供するものである。

## 【0007】

【作用】 積層体の表面のアクリル系樹脂またはフッ素系樹脂により耐候性が良好となった。又、特定の組成の接着層 (B) を用いることにより、HIPS とアクリル系樹脂層との接着強度が強固な積層体を得ることができる。

## 【0008】

## 【発明の具体的説明】

## 耐衝撃性ポリスチレン (A)

(A) 層のHIPSは、例えばブタジエンゴム、イソプレンゴム、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム 10～55 重量% の存在下に、スチレン、或いはスチレンとブタジエン、スチレンとアクリロニトリル、スチレンとアクリロニトリルとアクリル酸アルキルエステル等のスチレンを含有する不飽和単量体を 90～45 重量% 重合して製造されたものが使用できる。

【0009】 重合法は、懸濁重合、乳化重合、塊状・懸濁重合法等が使用できる。これらHIPSは、出光石油化学 (株) よりスチロール (商品名)、三井東圧化学 (株) よりトーボレックス (商品名)、三菱モンサント (株) よりダイヤレックス (商品名) が入手できる。

## 【0010】 接着剤 (B)

本発明の積層体に用いられる接着剤は、スチレン系不飽和単量体 10～90 重量% とアクリル酸低級アルキルエステル又はメタクリル酸低級アルキルエステル (以下両エステルをまとめて (メタ) アクリル酸低級アルキルエステルと表示する) 90～10 重量% との共重合体からなるものである。

【0011】 スチレン系不飽和単量体としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレンビニルトルエン、m-メチルスチレン等が挙げられ、中でもスチレンが最も好ましい。アクリル酸低級アルキルエステルとしては、例えばメチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート等が、メタクリル酸低級アルキルエステルとしては、これらエステルのメタクリレート相当物が挙げられる (以下、両者をまとめて (メタ) アクリル酸低級アルキルエステルと表示する)。中でもメチルメタクリレートが最も好ましい。

【0012】 スチレン系単量体と (メタ) アクリル酸低級アルキルエステルとの共重合の組成割合は、スチレン系単量体が 10～90 重量%、好ましくは 20～80 重量% である。又、(メタ) アクリル酸低級アルキルエステルは 90～10 重量%、好ましくは 80～20 重量%

である。上記範囲外では十分な接着力が得られない。

【0013】スチレン系単量体と、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルの和が100重量%に満たない時は、その不足分をマレイミド、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、アクリルアミド等の他の不飽和単量体で補ってもよい。得られる共重合体のガラス転移点は、 $-20^{\circ}\text{C}$ から $+130^{\circ}\text{C}$ が好ましい。より好ましくは $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ である。

【0014】スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸低級アルキルエステル、必要により他の不飽和単量体との共重合反応は、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル等の有機溶媒を用い、重合触媒としてアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-*t*-ブチル、クメンハイドロパーオキシドを共重合成分に対して0.1~10重量%、好ましくは1~5重量%用い、 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ で1~20時間加熱反応させることにより行うことができる。

【0015】この場合、共重合成分を、反応中に合計で5~50重量%となるように溶媒の量を調整する。反応は窒素ガス、ヘリウムガス等の不活性ガスの雰囲気または気流下で行うのが好ましい。残存モノマーを少なくするために、重合開始剤としてアゾビス系化合物を過酸化物と併用してもよい。本発明の接着剤は、前記した様に共重合反応により得た共重合体溶液を溶媒を除去することなくそのまま用いることもできる。

#### 【0016】熱可塑性アクリル系樹脂(C)

HIPS層と接着される他の層を形成する熱可塑性アクリル系樹脂としては、アクリル酸低級アルキルエステル及び/又はメタクリル酸低級アルキルエステルの単重合体又は共重合体、もしくはこれら不飽和単量体を主成分(50重量%以上)と、他のエチレン性不飽和単量体との共重合体を使用できる。他の単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等が利用できる。

【0017】アクリル酸低級アルキルエステル、メタクリル酸低級アルキルエステルのアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル等、炭素数1~8のものが用いられる。具体的には、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート等の単独又は共重合体であり、好ましくはメチルメタクリレート又はエチルメタクリレートの単独重合体又はこれらのモノマーを主成分とする他のアクリル酸アルキルとの共重合体がよく、中でもメチルメタクリレート・ブチルアクリレート共重合体、メチルメタクリレート・ブチルメタクリレート共重合体が好ましい。

【0018】この熱可塑性アクリル系樹脂は、石油樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリ

ル酸メチル共重合体、アイオノマー等の他の樹脂を50重量%以下、無機充填剤を45重量%以下、着色剤、各種安定剤を0.1~10重量%以下含有していてもよい。

#### 【0019】フッ素系樹脂(D)

本発明で用いるフッ素系樹脂は、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等フッ素系単量体の単重合体もしくはこれらの二種以上の共重合体、またはこれらのフッ素系単量体を主成分とし、これとエチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を用いられる。

【0020】中でも、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン・エチレン共重合体、フッ化ビニリデン・テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン・テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体が成形性、溶融接着性の点から好適に用いられる。このフッ素系樹脂(D)にはポリ(メタクリル酸メチル)を50重量%以下配合して用いることもでき、また成形可能である限り無機添加剤、着色剤、各種安定剤を配合して用いることもできる。

#### 【0021】積層体

積層体は、接着剤(B)液を熱可塑性アクリル系樹脂層(C)の表面に塗布し、乾燥させ、次いで、押出機のダイより溶融押出された耐衝撃性ポリスチレン層(A)を前記塗布層側に導き、ロールを用いて溶融接着ラミネートすることにより、強固に一体化された積層体〔(A)/(B)/(C)〕を得ることができる。

【0022】又、予め、フッ素系樹脂(D)と熱可塑性アクリル系樹脂(C)を共押出して積層フィルムを得、これの(C)層側に接着剤液(B)を塗布、乾燥後、以下同様にしてHIPS(A)を溶融ラミネートすることにより(D)/(C)/(B)/(A)構造の積層体を得ることができる。

【0023】各層の好ましい厚みは、耐衝撃性ポリスチレン層(A)が0.005~10mm、好ましくは0.1~5mm、熱可塑性アクリル系樹脂層(C)が0.01~5mm、好ましくは0.05~2mm、フッ素系樹脂層(D)が0.005~5mm、好ましくは0.01~2mm、接着剤層(B)は0.2~100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1~30 $\mu\text{m}$ 程度である。積層体の肉厚は、0.01~20mm、好ましくは0.1~10mmである。

#### 【0024】

##### 【実施例】

〔接着剤の合成例1〕攪拌機、還流冷却管及び温度計を取り付けたガラスフラスコ内に、メタクリル酸メチル120g、スチレン120g、トルエン360g及びアゾビスイソブチロニトリル1.44gを仕込み、系内を窒素置換して $80^{\circ}\text{C}$ に昇温し、同温度で2時間重合反応し

5

た。更に、アソビスイソブチロニトリル1.44gを追加し、2時間反応させることによりスチレン(50重量%)・メタクリル酸メチル共重合体(ガラス転移点約102℃)のトルエン溶液を得た。これを接着剤組成物とする。

【0025】〔接着剤の合成例2〕攪拌機、還流冷却管及び温度計を取り付けたガラスフラスコ内に、メチルメタクリレート228g、スチレン12g、トルエン360g及びアソビスイソブチロニトリル1.44gを仕込み、系内を窒素置換して80℃に昇温し、同温度で2時間反応した。更に、アソビスイソブチロニトリル1.44gを追加し、2時間反応させてメチルメタクリレート・スチレン共重合体(ガラス転移点約104℃)を含有する接着剤組成物を調製した。

【0026】〔実施例1〕合成例1で得た接着剤組成物を、厚さ100μmの市販アクリル樹脂フィルム〔三菱レイヨン(株)製ポリ(メタクリル酸メチル)製フィルム：アクリブレン(商品名)〕の片面に塗布し、ドライで5μm厚の接着性樹脂層を形成した。HIPS〔三井東圧化学(株)製：トーボレックス835-55(商品名)〕をシート状に熔融押出し、前記接着性樹脂層の接着性剤層側がHIPSと接するようにラミネート・圧着して積層体とした。

【0027】積層体の各層の厚みは、HIPS 1.5mm、接着層5μm、ポリ(メタクリル酸メチル)100μmであった。得た積層体をインストロン型引張試験機を用い20mm幅短冊試験片で引張速度20mm/分

6

で測定した接着強度(JIS K-6854に準拠)は、23℃で1.1kgf/20mm幅(材料破壊)であった。

【0028】〔実施例2〕150μmのポリフッ化ビニリデン(PVDF)〔アトケム・ノースアメリカ社製：KYNAR720(商品名)〕/アクリル樹脂〔三菱レイヨン(株)製ポリ(メタクリル酸メチル)：ハイベットHBX189(商品名)〕の2層共押出フィルムのアクリル樹脂層側に、合成例1で得た接着剤液を塗布し、乾燥して接着層を形成した。

【0029】HIPSをシート状に熔融押出し、前記接着性樹脂層の接着剤層側がHIPSと接するようにラミネート・圧着して積層体とした。積層体の各層の厚みは、HIPS 1.5mm、接着層5μm、ポリ(メタクリル酸メチル)層100μm、フッ化ビニリデン層50μmであった。得た積層体を実施例1と同様に接着評価を行ったところ、接着強度は23℃で2.6kgf/20mm幅であった。

【0030】〔比較例1〕実施例2において接着剤液を合成例2で得られた接着剤液に変更する以外は実施例2と同様にして積層体を製造し、HIPS層とポリ(メタクリル酸メチル)層間の接着評価を行った。結果は、23℃で0.2kgf/20mm幅であった。

【0031】

【発明の効果】本発明は特定の接着層を用いることにより、耐衝撃性ポリスチレンと熱可塑性アクリル系樹脂及びフッ素系樹脂を強固に接着させることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 畑 和行

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 葉山 和秀

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内